Aus dem chemischen Institut der Universität.

Ueber einige komplexe Merkurisalze.

Inaugural-Dissertation,

welche,

nebst den beigefügten Thesen,

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Sonnabend, den 28. Juni 1902, mittags 12¼ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Fritz Jander.

ACAD. LAND BAU BURG.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Carl Andree,**

Herr Dr. phil. **Georg Schwabbauer.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Meinen Eltern

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1900 bis Oktober 1901 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Institutes

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

auch an dieser Stelle zu danken für das Wohlwollen und Interesse, das er mir während meiner Studienzeit bewiesen hat.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Abegg ausgeführt, und ich möchte ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank für seine Hülfe aussprechen.

Löst man einen Elektrolyten in Wasser auf, so dissoziiert er, d. h. er zerfällt mehr oder weniger in seine Ionen. Haben wir einen binären Elektrolyten C, welcher in die Ionen $A^{\cdot}$ und $B^{'}$ zerfallen kann, und sind in der Lösung die Konzentrationen dieser drei Anteile c, a, b, so ergiebt sich als einfache Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetz folgende Formel für den Gleichgewichtszustand:

$$a.b = k.c$$

d. h. das Produkt aus den Konzentrationen der einzelnen Ionen ist gleich einer Konstanten k multipliziert mit der Konzentration des undissoziierten Bestandteiles. Fügen wir nun zu der Lösung einen zweiten Elektrolyten hinzu, der mit dem ersten ein Ion, z. B. $A^{\cdot}$, gemeinsam hat, so wird dadurch die Löslichkeit von C beeinflusst. Ist die Lösung an C gesättigt, C als Bodenkörper vorhanden, so muss die Konzentration c konstant sein. Wird also die Konzentration a durch Zusatz des gleichionigen Elektrolyten vergrössert, so muss, wegen der Konstanz von k.c in obiger Gleichung, b kleiner werden, wenn Gleichgewicht bestehen soll; d. h. die Menge des dissoziierten Teiles des Salzes in der Lösung wird kleiner und damit die Gesamtlöslichkeit des Elektrolyten.

Nun giebt es aber auch Fälle, in denen die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten nicht erniedrigt, sondern im Gegenteil erhöht wird. Die nähere Untersuchung dieser Fälle hat gezeigt, dass dann

eine chemische Reaktion zwischen den beiden Elektrolyten eintritt. Die beiden Salze vereinigen sich teilweise in stöchiometrischen Verhältnissen und bilden neue komplexe Molekeln, welcher Umstand ebenso, wie die Löslichkeitserniedrigung, sich aus der Formel $a.b = k.c$ deuten lässt. Wird nämlich ein Teil der Ionen A' zur Komplexbildung verbraucht, so wird sich der Verlust durch Dissoziation von C ergänzen, wodurch aber die Konzentration c nicht geändert wird, da die Lösung stets aus dem Bodenkörper bis zur Sättigung an C Nachschub erhält. Zunächst wird natürlich auch hier eine Löslichkeitserniedrigung eintreten, deren Betrag von dem Grade der Dissoziation der beiden Elektrolyten abhängig ist.

Die Existenz eines Komplexsalzes ist jedenfalls immer dann sicher bewiesen, wenn die Löslichkeit einer seiner Komponenten höher ist, als in deren reiner Lösung oder als sie nach der von Nernst[1]) entwickelten Formel der Löslichkeitserniedrigung in Gegenwart der anderen Komponente sein müsste.

Der Umstand, dass durch Verbindung von Elementaratomen unter Absättigung ihrer sämtlichen Valenzen entstandene Verbindungen, die also in Bezug auf ihre chemische Affinität zu einander neutral zu sein scheinen, sich dennoch in stöchiometrischen Verhältnissen zu neuen Verbindungen vereinigen, ist schon lange bekannt. Wasser und viele Salze werden als in sich vollkommen gesättigte Verbindungen aufgefasst, bei denen keine freien Valenzen zur Verkettung anderer Atome mehr verfügbar sind, trotzdem haben wir in den krystallwasserhaltigen Salzen offenbar chemische Verbindungen vor uns, die nach den Regeln der multiplen Proportionen zusammengesetzt sind. Eine analoge Erscheinung ist die, dass zwei Salze in stöchiometrischen Verhältnissen als Doppelsalze krystallisieren. „Derartige durch Addition gesättigter Verbindungen entstandene Molekül-

[1]) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 1889, 4, 372.

komplexe nennt man Molekülverbindungen[1]); man nimmt vom Standpunkt der Valenzlehre an, dass die Komponenten dieser Aggregate bis zu einem gewissen Grade ihre Selbständigkeit im neuen Komplexe gewahrt haben, und dass die Verknüpfung nicht durch von Atom zu Atom gehende Kraftlinien geschieht, sondern dass eine von den ursprünglichen Molekülen aus wirkende Gesamtanziehung den Verband herstellt. Diese Anschauung trägt allerdings der Thatsache Rechnung, dass die „Molekülverbindungen" im allgemeinen von auffallend geringer Stabilität sind; andererseits muss aber daran erinnert werden, dass sich ein definierbarer Unterschied zwischen den gewöhnlichen und den Molekülverbindungen trotz allen Suchens weder in ihrem physikalischen noch in ihrem chemischen Verhalten hat auffinden lassen, und dass streng genommen zur Zeit aus den dargelegten Erscheinungen sich kein anderer Schluss ziehen lässt, als dass es unzweifelhaft chemische Verbindungen giebt, die in das Strukturschema der Lehre von der konstanten Valenz sich nicht einordnen lassen."

Dies ist jedoch der Fall, sowie man den Atomen ausser der normalen, d. h. allgemein allen anderen Elementen gegenüber bethätigten Anzahl Valenzen noch weitere schwächere Valenzen zuschreibt, deren selektive Natur in der Bevorzugung gewisser Elemente nur dadurch auffällig wird, dass diese — sagen wir sekundären, aber doch den normalen primären völlig gleichgeordneten — Valenzen vielen Elementen gegenüber so schwach werden, dass sie nicht mehr zu einer chemischen Bindung führen. Wenn man überhaupt die verschiedene Intensität einer Valenz eines Atoms gegenüber verschiedenen andern Atomen zugiebt, — und das erscheint wohl angesichts der verschiedenen Stabilität verschiedener Verbindungen desselben Elements unausweichlich, — so ist die eben entwickelte Anschauung nichts wie eine

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, III. Aufl. 1900, S. 276. — A. Naumann, die Molekülverbindungen, Heidelberg 1872.

zwingende logische Konsequenz, die wohl der Annahme neuartiger zwischen Molekeln statt Atomen wirkender Kräfte vorzuziehen ist.

Es ist der Versuch gemacht worden, auch für die Molekülverbindungen eine Systematik zu schaffen. A. Werner[1]) stellte zu diesem Zwecke einen neuen, für die Atome charakteristischen Zahlenbegriff auf, die sogenannte Koordinationszahl, die dazu dienen sollte, die verschiedenen Klassen komplexer anorganischer Verbindungen auf gleichartige Verbindungstypen zurückzuführen. Die Koordinationszahl eines Atoms ist diejenige Zahl, die angiebt, wieviel andere Atome in direkter Bindung mit demselben sich befinden können und es so ermöglichen, die „Molekülverbindungen“ auf wirkliche Bindungen zwischen ganz bestimmten Atomen zurückzuführen.

Neuerdings haben Abegg und Bodländer gezeigt[2]), wie die Affinität der Elemente zum Elektron[3]) insbesondere auch für die Bildung komplexer Verbindungen massgebend ist; je weniger fest ein Ion seine elektrische Ladung hält, um so leichter vermag es im allgemeinen „Molekülverbindungen“ zu bilden.

Der Begriff der komplexen Verbindung ist von ihnen folgendermassen definiert worden[4]):

„Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzelion“) mit einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil“) darstellt.“

Durch diese Definition lassen die oben genannten Autoren den von Ostwald früher gemachten Unterschied[5])

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 267 ibid 8, 153 — Werner und Miolati, Zeitschr. phys. Chem. 12, 35.

[2]) Zeitschrift anorg. Chemie 20, 453. 1899. —

[3]) Nernst, Zeitschrift f. Elektrochemie, 72. Heft des Jahrgangs 7 (1901).

[4]) Zeitschrift anorg. Chem. 20, 471. 1999.

[5]) Zeitschrift phys. Chem. 3, 596 ff.

zwischen Doppelsalzen und eigentlichen Komplexsalzen fallen, indem die einen von den andern nur graduell dadurch verschieden sind, dass sie in Lösung viel stärker in die beiden Einzelsalze zerfallen.

Die komplexen Salze lassen sich nun wieder scheiden in solche mit komplexem Anion und solche mit komplexem Kation.

Das vorhandene Thatsachenmaterial zeigt, dass sich viel häufiger Salze mit komplexem Anion bilden. Das hängt damit zusammen, dass die Tendenz zur Komplexbildung mit abnehmender Elektroaffinität steigt. Es eignen sich also zur Komplexbildung vorwiegend solche Salze, deren Komponenten schwache Ionen sind, die also wenig Neigung zur Dissoziation haben. Die Grenze der Dissoziation eines Elektrolyten ist abhängig von der Tendenz sowohl seines positiven wie negativen Bestandteiles. Hat einer von beiden Bestandteilen eine sehr grosse Tendenz Ionen zu bilden, so wird er dem anderen Bestandteil diese Tendenz aufzwingen, auch wenn jener für sich nur geringe Ionisierungstendenz besitzt. Das ist zum Beispiel bei den Halogenverbindungen des Quecksilbers der Fall. Das Quecksilber besitzt geringe Elektroaffinität, das Halogen eine grössere und zwar zunehmend vom Jod über das Brom zum Chlor. Das Halogen bewirkt also hauptsächlich die, wenn auch sehr schwache Dissoziation der Quecksilberhalogensalze. Das Quecksilber wird daher jede Gelegenheit benützen, um sich der durch das Halogen aufgezwungenen Dissoziation zu entziehen, d. h.: wenn es mit Alkalihalogen zusammenkommt, das ja sehr weitgehend dissoziiert ist, wird es mit dessen Halogenion sofort zu einer komplexen Molekel zusammentreten, in der es den Neutralteil bildet, während das Anion des Alkalihalogens das Einzelion darstellt.

Man hat schon lange die Löslichkeitserhöhung von Salzen durch Zusatz von gleichionigen anderen Salzen gekannt und auch Doppelsalze in festem Zustande isoliert.

Engel[1]) giebt an: „Davy[2]) war es, der zuerst die Thatsache feststellte, dass ein Molekül Sublimat sich in zwei Molekülen Salzsäure von der Dichte 1,158 unter Wärmeentwicklung auflöst.“ P. Boullay[3]) beschrieb zwei verschiedene Kombinationen von Merkurichlorid mit Salzsäure. Die Verhältnisse des Salzes zur Säure sind entsprechend ausgedrückt durch die Formeln $2\,HgCl_2 \cdot HCl$ und $HgCl_2 \cdot HCl$.

Im Jahre 1881 veröffentliche M. Ditte[4]) eine Schrift betitelt: „Einwirkung von Salzsäure auf die Metallchloride,“ in der er die Löslichkeitserhöhung des Quecksilberchlorids bei Gegenwart von Salzsäure studiert, und in der er verschiedene Kombinationen des Quecksilberchlorids mit Salzsäure beschreibt.

Ueber die Existenz der Doppelsalze in Lösungen konnte man aber noch nichts bestimmen. Erst mit Hülfe der Ionentheorie und der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes konnte man beginnen, diese Verhältnisse mit Erfolg zu studieren. Versuche, durch Bestimmung der Gefrierpunkte Aufschluss über die Vorgänge in verdünnten Lösungen der Doppelsalze zu erhalten, sind gemacht worden von Rüdorff[5]), Kistiakowsky[6]) und vor allem von Le Blanc und Noyes[7]).

Ein anderer Weg zur Bestimmung der Konstitution von Komplexsalzen in Lösungen ist die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Ein Beispiel für die Löslichkeitsbeeinflussung eines Elektrolyten durch Zusatz eines zweiten gleichionigen, sind

---

[1]) Ann. Chim. Phys., (6) 17, 342.
[2]) Phil. Trans., 361. 1882.
[3]) Ann. Chim. Phys., (2) 34, 344.
[4]) Ann. Chim. Phys., (5) 22.
[5]) B. 23, 1846.
[6]) Z. phys. Chem. 6, 109.
[7]) Z. phys. Chem., 6, 385.

die folgenden Zahlen, die einer Arbeit von Carl L. von Ende „Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lösungen[1])“ entnommen sind.

HCl normal	Löslichkeit in Millimol	
	gefunden	berechnet
0,0000	38,80	
0,0009	38,66	38,60
0,0091	35,80	35,89
0,0226	31,46	31,48
0,0452	25,46	25,57
0,0910	17,12	17,24
0,1850	10,25	9,75
0,3714	6,35	5,94
0,5142	5,37	5,37
0,7386	4,73	4,52
1,026	4,41	3,69
2,051	5,18	3,11
3,085	7,78	2,97
5,000	19,38	2,74
7,5	65,86	2,81
10,0	141,35	
12,5	164,3	

Diese Zahlen zeigen sehr deutlich, dass zunächst die Löslichkeit des Bleichlorids der Theorie entsprechend abnimmt, dass aber bei steigender Konzentration von HCl die Komplexbildung sehr schnell zunimmt, und schliesslich die Löslichkeitserniedrigung vollständig verdeckt.

Es ist weiter oben gesagt worden, dass der Betrag der Löslichkeitserniedrigung bei einem Elektrolyten durch

[1]) Z. anorg. Chem. 26, 148.

Zusatz eines zweiten gleichionigen Elektrolyten abhängig ist von der Dissoziation des ersteren. Ist diese nun sehr gering, wie es zum Beispiel bei den Halogenverbindungen des Quecksilbers der Fall ist, die fast garnicht dissoziiert sind, so wird auch die erzielbare Löslichkeitserniedrigung verschwindend klein sein, so dass man sie vollständig vernachlässigen kann. Im Falle der Komplexbildung wird sich also die Löslichkeit des ersten Elektrolyten um so viel vermehren, als zur Bildung der komplexen Molekeln verbraucht worden ist. Hat man nun die Möglichkeit, die Löslichkeit des ersten Elektrolyten zu bestimmen, so kann man aus dem Ueberschuss der Löslichkeit das Mass der Komplexbildung feststellen.

Nach dieser Methode ist von Hellwig[1]) die Konstitution einer Reihe komplexer Silbersalze in Lösungen bestimmt worden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, ebenfalls die Konstitution von einigen Komplexsalzen zu bestimmen, die Merkurisalze mit gleichionigen Alkalisalzen in verdünnten Lösungen bilden.

Bei der Annahme, dass sich in der Lösung n Molekeln $HgBr_2$ mit m Molekeln KBr zu dem Doppelsalz $K_m\ Hg_n\ Br_{(m\ -|-\ 2n)}$ vereinigt haben, ist zunächst zu entscheiden, ob sich ein komplexes Kation oder ein komplexes Anion gebildet hat. Aufschluss hierüber geben Bestimmungen der Ueberführungszahlen, aus denen nach einer Untersuchung von Rieger[2]) hervorgeht, dass das Quecksilbersalz als Neutralteil mit dem Anion des gleichionigen Alkalisalzes nach der Anode wandert. In wässriger Lösung wird das Doppelsalz $K_m Hg_n Br_{(m\ -|-\ 2n)}$ folgende Dissoziation erleiden:

$$K_m Hg_n Br_{m\ -|-\ 2n} \rightleftarrows m\ K + (Hg_n Br_{m\ -|-\ 2n})' \quad \text{I.}$$

$$\text{und } (Hg_m Br_{m\ -|-\ 2n})' \rightleftarrows n\ HgBr_2 + m\ Br' \quad \text{II.}$$

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem., 25, 157. 1900.

[2]) Dissertation, Breslau 1901.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung II giebt folgenden Ausdruck:

$$\frac{[Hg_n\,Br_{(m+2)}{}']}{[HgBr_2]^n\,.[Br']^m} = K$$

worin K die Komplexkonstante ist, welche angiebt, wieviel Komplexsalz gebildet würde, wenn sowohl $HgBr_2$ wie Br' in der Konzentration Eins vorhanden wäre. Die in [ ] eingeschlossenen Ausdrücke bedeuten die Konzentrationen der betreffenden Molekelarten. Da nun $HgBr_2$ Bodenkörper, somit die Lösung stets gesättigt an $HgBr_2$ ist, ist $[HgBr_2]$ konstant und kann deshalb in die Konstante einbegriffen werden.

Ferner ist:

$$[Hg_n\,Br_{(m+2n)}{}'] = \alpha\,[D],$$

wenn α den Dissoziationsgrad, [D] die Gesamtkonzentration des Komplexsalzes in der Lösung bedeutet, die ja durch die Erhöhung der Löslichkeit von $HgBr_2$ bestimmt ist. Bezeichnet L_0 die Löslichkeit von $HgBr_2$ in Wasser, L diejenige desselben Körpers in der KBr Lösung, so ist die von der Komplexbildung herrührende Löslichkeitserhöhung gleich $(L—L_0)$, man kann also

$$\alpha\,[D] = \alpha\,[(L—L_0)] \text{ setzen.}$$

Für das in Lösung befindliche Komplexsalz wurde oben die Formel $m\,KBr \cdot n\,HgBr_2$ angenommen.

Demnach entsprechen jedem Molekül $HgBr_2$ in demselben $\frac{m}{n}$ KBr. Da die Konzentration von $K_m\,Hg_n\,Br_{(m+2n)}$ in der Lösung $(L—L_0)$ ist, so sind $\frac{m}{n}\,(L—L_0)$ Mol. KBr zur Komplexbildung verbraucht worden. Ist c die Gesamtkonzentration von KBr in der Lösung, so ist die Menge des nicht zum Komplex gehörigen KBr $= c - \frac{m}{n}(L—L_0)$. Der

Dissoziationsgrad des KBr sei $= \alpha_1$, dann ist die Konzentration der Bromionen in der Lösung $[Br'] = \alpha_1 [c - \frac{m}{n}(L - L_o)]$.

In dem für die Konzentration der Br Ionen entwickelten Ausdrucke ist nicht berücksichtigt, dass $HgBr_2$ in der Lösung ebenfalls durch Dissoziation Ionen liefert. Das kann geschehen, weil dieses Salz kaum merklich dissoziiert ist.

α und α_1 in obiger Gleichung können nach einem bekannten Satz als gleich angenommen werden, daher ist:

$$K = \frac{L - L_o}{[c - \frac{m}{n}(L - L_o)]^m}$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man nun Aufschluss darüber erhalten, welches Komplexsalz sich gebildet hat, wenn die Löslichkeit eines Quecksilbersalzes bei Zusatz eines gleichionigen Alkalisalzes zunimmt. In einer Reihe von Lösungen des letzteren Salzes, deren Konzentration c sei, trägt man das gleichionige Merkurisalz im Ueberschuss ein und bestimmt dann die Löslichkeit L.

Die zusammengehörigen Werte von c und L setzt man der Reihe nach in die Gleichung ein und sieht zu, für welche Werte von m und n man Konstanz erhält. Für den besonderen Fall, dass m und n gleich 1 sind, lässt sich die Gleichung auf eine einfachere Form bringen. Es ist:

$$\frac{L - L_o}{c - (L - L_o)} = K$$

oder

$$\frac{1}{\frac{c}{L - L_o} - 1} = K$$

das heisst, es muss auch Konstanz eintreten für den Ausdruck:

$$\frac{c}{L - L_o} = K_1$$

Experimenteller Teil.

Die Löslichkeitsversuche wurden bei 25° ausgeführt und zwar in einem Schüttelthermostaten von der bei von Ende beschriebenen Form. In einem Gefäss aus stark verzinktem Eisenblech befand sich ein Rahmen und in dessen Mitte eine drehbare Welle, an der acht Flaschen zu gleicher Zeit befestigt werden konnten. Durch Riemenübertragung war diese Welle mit einem Heissluftmotor in Verbindung, der sie in Rotation versetzte[1]). Die Regulierung der Temperatur geschah durch einen Ostwald-Centnerszwerschen Regulator. Das Reservoir dieses Apparates, das annähernd so lang war, als die Entfernung des oberen Wasserniveaus, vom Boden des Gefässes betrug, war mit Chloroform gefüllt, das durch Quecksilber abgeschlossen und so vor dem Verdunsten geschützt war. Die Temperatur wurde mittelst eines Thermometers kontroliert, dessen Skala in Zehntel Grade geteilt, und das mit einem Normalthermometer verglichen war. Sie hielt sich bis auf Schwankungen von ± 0,05 Grad konstant, trotz der oftmals sehr starken Differenzen der Aussentemperatur. Wenn die Zimmertemperatur über 25° stieg, benutzte ich Leitungswasser zum Kühlen, dessen höchste Temperatur mit 23° konstatiert wurde. Das Niveau

[1]) Vgl. Abbildg. Z. anorg. Chem., 26, 133.

des Wassers wurde durch Ostwaldsche Ueberlaufheber konstant gehalten, die man sich leicht selbst herstellen kann.

Ich stellte mir Lösungen verschiedener Alkalisalze meist in Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 n her und zwar aus reinsten Präparaten von Kahlbaum. In diese wurde dann das gleichionige Merkurisalz eingetragen und zwar so viel, dass nach vollständiger Sättigung damit, noch ein beträchtlicher Ueberschuss als Bodenkörper vorhanden war. Dann wurden die Flaschen, die durch eingeschliffene Glasstopfen geschlossen und durch Gummikappen gegen das Eindringen von Wasser aus dem Thermostaten geschützt waren, an der Welle der Schüttelvorrichtung befestigt. Nach einiger Zeit wurden Proben genommen und diese analysiert. Dann wurde weiter geschüttelt, wieder eine Probe entnommen und analysiert und das dann fortgesetzt, bis die Analysen übereinstimmende Resultate ergaben. Die Trennung der Lösung von dem darin suspendierten Bodenkörper geschah durch Absetzenlassen. Die Flaschen wurden von der Schüttelvorrichtung gelöst, durch Drahtösen so an die Seite des Thermostaten gehängt, dass sie bis an den Hals im Wasser waren und dann sich selbst überlassen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar war. In der Zwischenzeit blieb die Schüttelvorrichtung in Bewegung, um das Wasser auf gleichmässiger Temperatur zu erhalten.

Ich verfuhr in der Regel in der Weise, dass ich die Flaschen abends aus der Schüttelvorrichtung herausnahm und an die Seite hing, früh die zur Analyse nötige Flüssigkeitsmenge abpipettierte und dann die Lösungen während des Tages wieder schüttelte. Wenn die Lösung von dem Bodenkörper nicht durch Absetzenlassen quantitativ zu trennen war, oder zur Beobachtung des Verlaufes der Reaktion innerhalb kürzerer Zwischenräume Proben genommen werden sollten, schaltete ich vor die Pipetten einen kleinen, sehr praktischen

Filtrierapparat, den ich mir, nach Angaben von Herrn Professor Abegg, hatte anfertigen lassen, da die gewöhnlich benutzten Watte- oder Glaswollefilter feinkörnige Bodenkörper nicht genügend zurückhielten.

Er war folgendermassen beschaffen.

Zwei nicht zu enge Stücke Glasrohr waren an je einem Ende zu etwa Halbkugelform aufgewulstet. Zwischen beide wurde eine mehrfach durchbohrte Glasplatte von entsprechendem Durchmesser und ein Scheibchen Filtrierpapier eingeschaltet. Die einzelnen Teile waren an den zusammentreffenden Stellen eben abgeschliffen, wurden durch ein darüber gezogenes Stück Gummischlauch zusammengehalten und durch ein anderes Stückchen Schlauch vor der Pipette befestigt.

Die Analyse der Lösungen geschah in folgender Weise: Eine bestimmte Quantität derselben, die nach ihrer Konzentration zwischen 5 ccm und 100 ccm schwankte, wurde abpipettiert, verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das darin enthaltene Hg als HgS ausgefällt, der Niederschlag im Goochtiegel abfiltriert, gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Vergleiche dieser Methode mit der elektrolytischen Abscheidung des Quecksilbers ergaben grössere Zuverlässigkeit der ersteren in Bezug auf die Genauigkeit. Ferner ist die erste Methode insofern angenehmer, als man eine ganze Reihe von Bestimmungen neben einander ausführen kann, während man in der Regel nicht genügend viele Platinschalen zur Verfügung hat um 4—8 Analysen neben einander auszuführen. Auch kann man bei Verwendung von Goochtiegeln mehrere Analysen nach einander in demselben Tiegel filtrieren, ohne den Niederschlag der vorhergehenden zu entfernen.

Sämtliche beim Einstellen der Lösungen und bei den Analysen verwendeten Pipetten und Messkolben waren durch Auswägen mit Wasser nachgeaicht worden. Die erhaltenen experimentellen Resultate wurden auf verschiedene Weisen einer Kontrolle unterworfen. Es wurden einerseits Lösungen nach beendigter Analyse bei 35°—40° gesättigt, dann wieder bei 25° längere Zeit geschüttelt und nachher wieder analysiert. Andererseits wurden die Versuche mit neuen Lösungen von derselben Konzentration wiederholt. Die Vergleiche ergaben stets gute Uebereinstimmung innerhalb der analytischen Fehlergrenzen.

Im allgemeinen waren die Lösungen innerhalb einer Stunde bis nahe an der Maximalgrenze der Sättigung angelangt, die vollständige Sättigung bis zur Konstanz der Analysenresultate vollzog sich dann ziemlich langsam, und man konnte erst nach Verlauf mehrerer Tage mit Bestimmtheit den Maximalwert bestimmen.

Es wurden Versuche ausgeführt über die Löslichkeit von

$HgCl_2$	in	KCl	Lösungen
$HgBr_2$	„	KBr u. NaBr	„
HgJ_2	„	KJ „ NH_4J	„
$Hg(CNS)_2$	„	KCNS	„
HgS	„	Na_2S	„

Die Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Salzsäure ist von Ditte[1]) bestimmt worden.

Dieser fand folgende Zahlen:

1. Temperatur von 16°:

HCl auf 100 Teile Wasser	$HgCl_2$ in 100 g Flüssigkeit
0,0	6,8
5,6	46,8
10,1	73,7
13,8	87,8
21,6	127,4
31,0	141,9
50,0	148,0
68,0	154,0

2. Temperatur:

HCl auf 100 Wasser	0°	44°
	$HgCl_2$ in 100 g Flüssigkeit	
0,0	5,5	11,0
5,6	42,4	54,1
10,1	67,7	82,5
13,8	84,9	112,2
21,6	125,6	155,0
34,0	129,2	189,0
50,0	137,5	220,8

[1]) Ann. Chim. Phys., (5), 22, pag. 551.

Umgerechnet auf Mol. pro Liter ergaben diese Zahlen folgende Tabellen:

Temperatur 16°

HCl	$HgCl_2$
Mol. pro Liter	
1,57	1,77
2,89	2,83
4,03	4,34
6,44	5,11
9,51	5,86
16,00	6,37
22,4	6,99

Temperatur	0°	44°
HCl	$HgCl_2$	
Mol. pro Liter		
1,57	1,60	2,05
2,89	2,60	3,17
4,03	3,32	4,39
6,44	5,03	6,21
10,52	5,37	7,86
16,00	5,92	9,5

Diese Ditte'schen Zahlen zeigen, dass mit Erhöhung der Temperatur zugleich eine Erhöhung der Löslichkeit eintritt, sie lassen aber keinen bestimmten Schluss auf die in der Lösung sich abspielenden Vorgänge ziehen.

Es geben die in einer Arbeit von M. Le Blanc und A. A. Noyes[1]) enthaltenen Daten ein deutliches Bild derselben. Es wurde von ihnen die Erhöhung der Löslichkeit von $HgCl_2$ durch HCl studiert und zwar in verdünnten Lösungen bis zu 1n HCl. Sie bedienten sich hierbei der

[1]) Ostw. Z. phys. Chemie 6, p. 389.

Gefrierpunktmethode. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass zu verschieden starker Säure zu kleinen Teilen festes $HgCl_2$ bis zur völligen Sättigung zugesetzt wurde.

Die Resultate finden sich in folgender Tabelle:

Gehalt der Lösung.		Gefrierpunkte.	Differenz.
$^1/_1$ n HCl		− 3,965	
„	+ $^1/_8$ Mol. $HgCl_2$	3,785	+ 0,180
„	+ $^2/_8$ „ „	3,560	+ 0,225
„	+ $^3/_8$ „ „	3,435	+ 0,125
„	+ $^4/_8$ „ „	3,350	+ 0,085
„	+ $^5/_8$ „ „	3,380	− 0,030
„	+ $^6/_8$ „ „	3,395	− 0,030
„	+ $^8/_8$ „ „	3,425	− 0,030
„ [1])	+ $^9/_8$ „ „	3,425	0,000

Gehalt der Lösung.		Gefrierpunkte.	Differenz.
$^1/_2$ n HCl		− 1,885	
„	+ $^1/_8$ Mol. $HgCl_2$	1,730	+ 0,155
„	+ $^2/_8$ „ „	1,675	+ 0,055
„	+ $^3/_8$ „ „	1,710	− 0,035
„	+ $^4/_8$ „ „	1,750	− 0,040
„ [1])	+ $^5/_8$ „ „	1,795	− 0,045

Gehalt der Lösung.		Gefrierpunkte.	Differenz.
$^1/_4$ n HCl		− 0,900	
„	+ $^1/_{16}$ Mol. $HgCl_2$	0,875	+ 0,025
„	+ $^2/_{16}$ „ „	0,860	+ 0,015
„	+ $^3/_{16}$ „ „	0,890	− 0,030
„	+ $^4/_{16}$ „ „	0,945	− 0,055
„	+ $^5/_{16}$ „ „	0,990	− 0,045
„ [2])	+ $^6/_{16}$ „ „	1,010	− 0,020

[1]) Bedeutet, dass, wenn eine Auflösung bei höherer Temperatur erzielt wurde, beim Abkühlen eine Abscheidung von $HgCl_2$ eintrat.

[2]) Siehe Anmerkung 1.

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen[1]), dass zunächst eine Erhöhung des Gefrierpunktes der Salzsäure eintritt, was nur durch eine Verminderung der selbständigen Molekeln bewirkt werden kann. Das beweist wieder, dass die Molekeln des schon vorhandenen Körpers sich mit denen des zugesetzten teilweise vereinigt haben. Da bei allen drei Konzentrationen von HCl das Maximum der Erhöhung nach Zusatz einer halben Molekel $HgCl_2$ auf 1 Molekel HCl eintrat, muss dieser Punkt im wesentlichen das Ende eines Verbindungsvorganges bezeichnen. Die Thatsache, dass das Maximum der Erhöhung stets bei diesem Punkte eintrat, deutet auf die Verbindung $n\,HgCl_2 \cdot 2\,n\,HCl$ hin. Die einfachste und wahrscheinlichste Annahme ist $n = 1$. Wäre die gesamte Menge $HgCl_2$ mit der gesamten Menge HCl verbunden, so müsste, falls die Menge der Wasserstoffionen nicht geändert wird, d. h. der Dissoziationsgrad derselbe bleibt[2]), die Anzahl selbständiger Molekeln um $^1/_2\,n$ (n = Normalgehalt) Molekeln pro Liter vermindert sein. Der Vorgang lässt sich in folgender Weise ausdrücken:

$$n\,H + {}^1/_2\,n\,Cl + {}^1/_2\,n\,Cl + [{}^1/_2\,n\,HgCl_2] = {}^1/_2\,n\,HgCl_4 + n\,H \text{ für}$$

den dissoziierten Teil,

$${}^1/_2\,n\,HCl + {}^1/_2\,n\,HCl + [{}^1/_2\,n\,HgCl_2] = {}^1/_2\,n\,H_2HgCl_4 \text{ für den}$$

nicht dissoziierten Anteil,

wo die linke und die rechte Seite der Gleichung die Anzahl Molekeln pro Liter vor und nach dem Zusatz von $HgCl_2$ angeben. Die hierdurch bewirkten Erhöhungen des Gefrierpunktes müssten demnach $\frac{1{,}89\,n}{2}$, also in den drei untersuchten Fällen 0,95°, 0,47° und 0,24° betragen; die

[1]) Ostw. Z. phys. Chem. 6, 390 ff.

[2]) Was durch Versuche von M. Le Blanc u. A. A. Noyes thatsächlich konstatiert worden ist. — Ostw. Z. phys. Chem. 6, 393.

beobachteten waren 0,62°, 0,21° und 0,04°. Da die letzteren kleiner sind, so müssen, falls die Verbindung $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!HgCl_4$ entstanden ist, diese Unterschiede davon herrühren, dass nicht alles $HgCl_2$ sich mit HCl zu dieser Doppelverbindung vereinigt hat, und das Wachstum dieser Grössen im Verhältnis zu der Verdünnung mit derselben zeigt den Zerfall dieser Doppelmolekeln in ihre Bestandteile mit steigender Verdünnung an. M. Le Blanc und A. A. Noyes weisen dann nach, dass nicht eine Verbindung von einem Molekül $HgCl_2$ mit 3 Molekülen HCl und noch viel weniger solche, welche mehr Salzsäure enthalten, in grösserer Menge entstanden sein können, doch wäre es möglich, dass teilweise $HgCl_2 \cdot HCl$ und $HgCl_2 \cdot 3HCl$ gleichzeitig vorhanden seien.

Bei weiterem Zusatz einer halben Molekel $HgCl_2$ zu der normalen HCl Lösung fand eine Erniedrigung von nur 0,075° statt, welche, wenn das $HgCl_2$ unverbunden geblieben wäre, $\frac{1,89}{2} = 0,95°$ hätte betragen müssen. Es ist daher unzweifelhaft, dass weitaus der grösste Teil $HgCl_2$ sich mit den schon vorhandenen Doppelmolekeln vereinigt hat, wahrscheinlich zu der Verbindung $2HgCl_2 \cdot 2HCl$.

Chlornatrium zeigte gegenüber $HgCl_2$ dasselbe Verhalten wie HCl, wie folgende Tabelle veranschaulicht:

Gehalt der Lösung.	Gefrierpunkte.	Differenz.
$^1/_1$ n NaCl	−3,570	
„ + $^1/_8$ Mol. $HgCl_2$	3,350	+ 0,220
„ + $^2/_8$ „ „	3,170	+ 0,180
„ + $^3/_8$ „ „	3,025	+ 0,145
„ + $^4/_8$ „ „	2,930	+ 0,095
„ + $^5/_8$ „ „	2,975	− 0,045
„ + $^6/_8$ „ „	2,965	+ 0,010
„ + $^7/_8$ „ „	3,000	− 0,035
„ + $^8/_8$ „ „	3,035	− 0,035

(nicht alles gelöst).

Ganz anders verhielt sich dagegen Chlorkalium:

Gehalt der Lösung.	Gefrierpunkte.	Differenz.
$^1/_1$ n KCl	— 3,400	
		0,595
„ + $^1/_4$ Mol $HgCl_2$	2,805	

Bei weiterem Zusatz Ausscheidung.

Wurde bei etwas höherer Temperatur mehr $HgCl_2$ gelöst, so schied sich beim Abkühlen ein Doppelsalz aus, dessen Zusammensetzung von den genannten Autoren folgendermassen konstatiert wurde:

$$HgCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O.$$

Entstände in der Lösung durch Zusatz von $HgCl_2$ zu KCl ausschliesslich diese Verbindung, so dürfte keine Veränderung des Gefrierpunktes eintreten, da die Anzahl der verschwundenen und neu entstandenen Molekeln die gleiche ist. Die Erhöhung von 0,60° beweist, dass in überwiegender Menge eine Verbindung von höherem Chlorkaliumgehalt, wenigstens 3 KCl auf 1 $HgCl_2$ entstanden sein muss.

Auch mir gelang es nicht, mit Hülfe der Löslichkeitserhöhung Aufschluss über das in einer KCl Lösung gebildete Komplexsalz zu erhalten. Ich bestimmte zunächst die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Wasser zu 0,267 Mol im Liter, dann die Löslichkeit von $HgCl_2$ in 0,1 n und 0,25 n KCl Lösung.

Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

KCl	$HgCl_2$
Mol. pro Liter	Mol. pro Liter
0,1	0,381
0,25	0,542

Diese ergaben jedoch, in die Komplexgleichung eingesetzt, negative Werte für K, woraus im Gegensatz mit den von Le Blanc und Noyes festgestellten Thatsachen hervor-

geht, dass das in der Lösung gebildete Komplexsalz auf jede Molekel KCl mehrere Molekeln $HgCl_2$ enthalten muss. Wahrscheinlich haben sich mehrere Komplexsalze von verschiedenem Typus gleichzeitig gebildet.

Löslichkeit von $HgBr_2$ in KBr.

Zur Bestimmung der Komplexbildung beim Auflösen von $HgBr_2$ in einer KBr Lösung wurden folgende Versuche ausgeführt.

Es wurde zunächst die Löslichkeit von $HgBr_2$ in Wasser bestimmt, diese ergab sich zu $L_0 = 0{,}017$ Mol pro Liter. Weiter wurden Bromkaliumlösungen von 0,1; 0,5; 0,866; 2,0; 3,0; 4,0; Mol KBr-Gehalt pro Liter hergestellt und zwar wurde reinstes Kahlbaumsches KBr[1]) pulverisiert, bei 100° getrocknet und von diesem Präparat entsprechende Gewichtsmengen in destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösungen wurden mit Quecksilberbromid im Ueberschuss versetzt und dann im Thermostaten solange geschüttelt, bis sich Konstanz der Analysenresultate ergab. Der Ueberschuss von $HgBr_2$ musste hier, wie bei den später zu besprechenden Löslichkeitsversuchen von $HgBr_2$ in NaBr, ein sehr grosser sein, wie aus folgendem zu ersehen ist. Nur ein Teil der zuerst durch meine Versuche ermittelten Zahlen ergab für die Annahme eines bestimmten Wertes von $\frac{m}{n}$ Konstanz für die Komplexgleichung, während Lösungen, deren KBr Konzentrationen zwischen jenen, der Theorie entsprechenden, lagen, auch für keinen anderen Wert von $\frac{m}{n}$ der Gleichung genügten. Bei den angestellten Kontrollversuchen ergaben sich wieder andere von den ersten abweichende Zahlen. Bei näherem Zusehen zeigte sich, dass sich in dem Bodenkörper zwei Schichten unterscheiden liessen, eine untere, die aus kleinen, glänzenden Schuppen des angewendeten $HgBr_2$ be-

[1]) Nach Analysen von F. W. Küster ist dieses als vollkommen Cl frei anzusehen.

stand, und eine obere, pulverförmige. In anderen Lösungen war nur der letztere Bodenkörper vorhanden. Nachdem ich nun zu den Lösungen, wo dies nicht der Fall war, genügende Quantitäten $HgBr_2$ nachgegeben hatte, stieg die Löslichkeit und zwar ergab das Maximum Zahlen, die vollständig mit den andern korrespondierten; ebenso lieferten neue Versuche, bei denen von vornherein genügend $HgBr_2$ vorhanden war übereinstimmende Resultate.

Das Vorhandensein zweier Bodenkörper ist dahin zu erklären, dass das gebildete Doppelsalz vor der Sättigung der Lösung mit $HgBr_2$ seine Löslichkeitsgrenze erreicht.

Aus der, vom Bodenkörper durch Absitzenlassen getrennten Lösung, wurde ein entsprechendes Volumen abpipettiert, mit Salzsäure angesäuert und das darin enthaltene Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt.

Die Fällung verlief am schnellsten und besten in der Kälte. Nach Verlauf einer knappen Stunde hatte sich der Niederschlag in Flocken am Boden abgeschieden, während die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen klar war, so dass man daran die Beendigung der Ausfällung erkennen konnte. Der Niederschlag liess sich gut im Goochtiegel filtrieren und bequem auswaschen. Eine Nachprüfung des Filtrates durch erneutes längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff ergab weder einen Niederschlag noch eine Färbung, so dass alles Hg ausgefällt war. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Angewandte ccm Lösung	KBr Gehalt in Mol pro Liter	gefundene g HgS	
50,1	0,0	0,1985	
50,1	0,1	1,0285	
19,62	0,5	1,6385	
5,0	0,866	0,709	
5,0	2,0	1,635	Lösung mit
5,0	3,0	2,435	doppeltem
5,0	4,0	2,718	Bodenkörper

Diese Zahlen wurden umgerechnet in Mol pro Liter und die zugehörigen weiter oben definiernten Werte c und $L—L_0$ daraus bestimmt. Es wurden dann unter der Annahme der Komplexformel $KHgBr_3$, d. h. $\frac{m}{n} = 1$, die betreffenden Werte in die oben entwickelte Komplexgleichung, die für diesen Fall ja die einfache Form:

$$K_1 = \frac{c}{L—L_0}$$

hat, eingesetzt, woraus sich in der That Konstanz für K_1 ergab. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Zahlen:

c	$L—L_0$	K_1
0,1	0,071	1,4
0,5	0,342	1,5
0,866	0,594	1,5
2,0	1,390	1,4
3,0	2,079	1,4
4,0	2,322	1,7

Es ist demnach anzunehmen, dass sich in der Lösung hauptsächlich das Komplexsalz $KBr \cdot HgBr_2$ gebildet hat.

Löslichkeit von HgBr in NaBr.

Die Versuche über die Komplexbildung von Quecksilberbromid mit Natriumbromid wurden in analoger Weise ausgeführt, wie die oben beschriebenen.

Verwendet wurden NaBr-Lösungen von 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; Mol. pro Liter. Folgende Tabelle veranschaulicht die erhaltenen Resultate:

Angewendete ccm Lösung	Na Br Gehalt Mol pro Liter	gefundene g Hg S für angewendete ccm Lösung
50,1	0,1	1,0098
19,62	0,5	1,852
5,0	1,0	0,9465
5,0	3,0	2,1856

Die Ausfällung des Quecksilbers geschah auch hier am besten in der Kälte. Der Niederschlag schied sich alsdann ebenfalls in gut zu verarbeitender Form ab. Die oben angegebenen Resultate ergaben für c und $L-L_0$ folgende Zahlen, die die betreffenden Konzentrationen wieder in Mol. pro Liter angeben.

c	$L-L_0$	K_1
0,1	0,0697	1,4
0,5	0,398	1,3
1,0	0,798	1,3
3,0	1,864	1,6

Spalte 3 in der Tabelle giebt die Werte für K_1 an, die man für $\frac{m}{n} = 1$ aus der Gleichung:

$$K_1 = \frac{c}{L-L_0}$$

erhält. Sie weisen auch hier annehmbare Konstanz auf, so dass wohl auch in diesem Falle angenommen werden darf, dass sich eine Molekel $HgBr_2$ mit einer Molekel des zweiten Elektrolyten zu dem Komplex $KBr \cdot HgBr_2$ vereinigt haben.

Dass thatsächlich nur eine Molekel $HgBr_2$ in jeder Komplexmolekel enthalten ist, lässt sich nicht mit Sicherheit

nach der oben entwickelten Komplexgleichung feststellen. Denn wird in dieser m = 1 und n = 2 gesetzt, so ergiebt sich

$$K = \frac{1}{\frac{c}{L-L_0} - \frac{1}{2}},$$

worin wieder nur c und $L-L_0$ variable Grössen sind. Dasselbe würde natürlich auch für jeden anderen Wert von n der Fall sein. Wie aber aus einem Vergleich der angeführten Zahlen für das Verhalten von $HgBr_2$ gegen KBr und NaBr hervorgeht, herrscht vollkommene Analogie für die Komplexbildung von $HgBr_2$ mit KBr resp. mit NaBr. Die eingangs referierten Versuche von Le Blanc und Noyes[1]) über die Komplexbildung von $HgCl_2$ mit HCl und NaCl lassen aber mit ziemlicher Gewissheit vermuten, dass $KHgBr_3$ resp. $NaHgBr_3$ die den thatsächlichen Verhältnissen entsprechenden Formeln der Komplexsalze sind.

Die Gleichheit der Konstanten für KBr und NaBr lässt sich aus der Annahme vorhersehen, dass die Komplexbildung nur auf der Wechselwirkung der Br-Ionen mit dem $HgBr_2$ beruht.

Löslichkeit von HgJ_2 in KJ.

Die Versuche über die Löslichkeit von Merkurijodid in Kaliumjodid wurden ausgeführt in folgenden Konzentrationen von KJ : 0,1 n; 0,25n; 0,5 n und 1,0 n. Die Herstellung der Lösungen geschah wieder in der Weise, dass reinstes Kahlbaumsches Präparat pulverisiert, bei 100° getrocknet und entsprechende Gewichtsmengen in destilliertem Wasser gelöst wurden. Die Menge des in Lösung gegangenen Quecksilberjodids wurde ebenfalls durch Ausfällung mit Schwefel-

---

[1]) Z. phys. Chemie 6, 389 ff.

wasserstoff aus salzsaurer Flüssigkeit bestimmt, die hier schwieriger von statten ging als beim Bromsalz. In der Kälte bildete sich ein schwer zu filtrierender, sehr feinkörniger Niederschlag, der sich nicht am Boden absetzte und so nicht ohne weiteres erkennen liess, ob die Fällung beendigt sei. Wurde jedoch die Lösung bis nahe zum Sieden erhitzt, dann verdünnt und ziemlich stark mit Salzsäure angesäuert, so wurde der Sulfidniederschlag etwas grobkörniger und fiel in der Hauptmenge zu Boden, so dass die überstehende Flüssigkeit durchsichtig wurde und so die Beendigung der Reaktion erkennen liess, was in der Regel nach 2—3 Stunden eintrat. Es war bei diesen Bestimmungen notwendig das Asbestfilter des Goochtiegels nach jeder zweiten Analyse zu erneuern, da ein vollständiges Auswaschen des Niederschlages sonst zu lange Zeit in Anspruch nahm. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

Angewendete ccm Lösung	KJ Konzentration Mol pro Liter	Gefundene g HgS
50,1	0,1	0,5743
19,62	0,25	0,5972
9,94	0,5	0,6153
5,0	1,0	0,6376

Die Löslichkeit des Merkurijodids kommt bei diesen Versuchen nicht in Betracht.

Bei 22° lösen sich 0,00009 Mol im Liter[1]).

Folgende Tabelle enthält die Zahlen für die Berechnung der Komplexkonstanten:

---

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie X, 125.

c	L—L_0	K_1
0,1	0,0492	2,0
0,25	0,131	1,9
0,5	0,266	1,9
1,0	0,549	1,8

Für die erhaltenen Versuchsresultate ergiebt sich wieder bei der Annahme $\frac{m}{n} = 1$ Konstanz für die Komplexgleichung wie Spalte 3 der oben stehenden Tabelle zeigt.

Es ist also die Formel des in der Lösung enthaltenen Komplexsalzes $KHgJ_3$

Löslichkeit von HgJ_2 in NH_4J.

Die Versuche über die Löslichkeit von Merkurijodid in Ammoniumjodid wurden in derselben Weise ausgeführt wie die oben besprochenen. Es wurden die Löslichkeitsbestimmungen bei denselben Konzentrationen ausgeführt.

Folgende Tabelle giebt die erhaltenen Versuchsresultate wieder:

c	L—L_0	K_1
0,1	0,0485	2,1
0,5	0,271	1,9
1,0	0,566	1,8

Da in der Komplexgleichung für die Annahme $\frac{m}{n} = 1$ Konstanz eintritt, wie Spalte 3 der Tabelle zeigt, so sind auch beim Auflösen von HgJ_2 in NH_4J je eine Molekel HgJ_2 und NH_4J zu dem Komplexsalz NH_4HgJ_3 zusammengetreten.

Der gleiche Wert von K_1 bei KJ wie NH_4J zeigt auch hier, dass es sich lediglich um die Bildung eines komplexen Anions HgJ_3' kandelt.

Löslichkeit von $Hg(CNS)_2$ in KCNS.

Die Versuche über die Löslichkeit von Merkurirhodanid in Kaliumrhodanid wurden in Lösungen von den Konzentrationen 0,1009; 0,248; 0,542; 0,730 n KCNS ausgeführt. Der genaue Gehalt der Lösung an KCNS wurde durch Titration mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Titer bestimmt.

Bei längerem Schütteln der mit Quecksilberrhodanid gesättigten Rhodankaliumlösung konstatierte ich eine langsame Abnahme des Quecksilbergehaltes

9,76 ccm Lösung lieferten nämlich:

nach	1 Woche	0,4156 g	HgS
„	3 Wochen	0,4052 g	„
„	9 „	0,3973 „	„

Diese Löslichkeitsverminderung beruht wahrscheinlich auf einer teilweisen Zersetzung des $Hg(CNS)_2$ unter Bildung von HgS.

Die Bestimmung der Hg - Konzentration der Komplexsalzlösung geschah durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung in der Kälte.

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Angewendete ccm Lösung	KCNS Mol pro Liter	Gefundene g HgS
50,1	0,1009	0,6651
19,62	0,248	0,6431
9,76	0,542	0,4028
5,0	0,730	0,3178

Die in die Komplexgleichung einzusetzenden Werte sind hieraus berechnet in Mol. pro Liter in der unten folgenden Tabelle enthalten. Die Löslichkeit von $Hg(CNS)_2$ in reinem Wasser ist sehr gering, sie ist nur in siedendem Wasser etwas merklich und kann daher für die angestellten Versuche als praktisch gleich 0 angesehen werden.

c	$L-L_0$	K_1
0,1009	0,0571	1,8
0,248	0,141	1,8
0,542	0,181	3,0
0,730	0,274	2,7

Die in Spalte 3 angegebenen Werte für K_1 aus der Komplexgleichung bei der Annahme $\frac{m}{n}$ gleich 1 zeigen nur für die beiden niedrigen Konzentrationen gute Konstanz, während bei den beiden höheren Konzentrationen K_1 ziemliche Abweichung zeigt.

Für die Annahme eines anderen Wertes von $\frac{m}{n}$ zeigt K_1 gar keine Konstanz. Es ist daher anzunehmen, dass nur in den beiden ersten Konzentrationen der Hauptsache nach das Doppelsalz von der Formel $KHg(CNS)_3$ vertreten ist, dass dagegen in den beiden höheren Konzentrationen sich Doppelsalze von verschiedenem Typus in erheblicherer Menge gebildet haben.

Löslichkeit von HgS in Natriumsulfid.

Die Versuche über die Löslichkeit von Quecksilbersulfid wurden ausgeführt mit Zinnober in Lösungen, deren Konzentrationen auf folgende Weise bestsimmt worden waren. Es wurden etwa 160 g des das Na_2S darstellenden Prä-

parates in 1000 ccm Wasser gelöst, ein Teil hiervon auf $^1/_{10}$ verdünnt und je 50 ccm dieser verdünnten Lösung in salzsaure Kupfersulfatlösung unter lebhaftem Umrühren langsam einfliessen gelassen. Das hierdurch gefällte Kupfersulfid wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und nach dem Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrome als Cu_2S gewogen. Daraus wurde dann der S-Gehalt der ersten Lösung (0,706 Mol pro Liter) berechnet. Demnach ist das Gewicht der 1 Mol S' enthaltenden Quantität des angewandten Präparates 227 g, was der Formel $Na_3S + 9H_2O (= 230)$ ungefähr entsprechen würde. Aus der konzentriertesten Lösung wurden durch Verdünnen die übrigen Natriumsulfidlösungen hergestellt. Ich erhielt auf diese Weise Lösungen von 0,1419; 0,237; 0,355; und 0,706 Mol S pro Liter. Sie wurden mit rotem HgS im Ueberschuss versetzt und bis zur Konstanz der Analysenresultate geschüttelt. Zur Analyse der Komplexlösung wurde eine entsprechende Anzahl ccm abpipettiert, verdünnt, wodurch schon ein grosser Teil des gelösten Quecksilbersulfids ausfiel, dann mit soviel Salzsäure versetzt, dass ein Ueberschuss über die zur Zerlegung des Na_2S notwendige Menge vorhanden war. Hierauf leitete ich noch einige Zeit Schwefelwasserstoff ein, filtrierte dann den Niederschlag im Goochtiegel und wusch zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff, um den im Niederschlag enthaltenen durch Zersetzung von eventuell vorhanden gewesenen Natrium-Polysulfiden herrührenden Schwefel zu entfernen. Dann wurde getrocknet und gewogen. Die Analysen ergaben bei genügender Uebereinstimmung folgende Resultate:

Angewendete ccm Lösung	S-Gehalt Mol pro Liter	Gefundene g HgS
100,7	0,1419	0,3667
50,1	0,237	0,5140
24,93	0.555	0,4065
9,76	0,706	0,6167

Nehmen wir an, der beim Lösen von Quecksilbersulfid sich abspielende Vorgang verlaufe nach folgender Gleichung;

$$Na_2S + HgS = Na_2HgS_2,$$

es bilde sich also die Komplexmolekel

$$HgS \cdot S''$$

dann müsste nach dem Massenwirkungsgesetze Konstanz herrschen für den Ausdruck:

$$[HgS_2''] = k \cdot [S''] \cdot [HgS]$$

worin wieder die in [ ] stehenden Ausdrücke die Konzentrationen der betreffenden Molekelarten bedeuten. HgS ist in der Lösung als Bodenkörper vorhanden, seine Konzentration daher konstant, der Ausdruck [HgS] kann also mit der Konstanten k vereinigt werden, das heisst es ist:

$$[HgS_2''] = k \cdot [S''] \quad \text{I.}$$

Zwischen Na_2S und dem Lösungsmittel Wasser besteht wegen der eintretenden Hydrolyse folgende Beziehung:

$$Na_2S + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2S \quad \text{II.}$$

Dann ergiebt das Massenwirkungsgesetz folgende Gleichung:

$$[S''] = k \cdot [OH']^2 \cdot [H_2S] \quad \text{III.}$$

Hieraus folgt, dass bei sehr weitgehender Hydrolyse nach Gleichung II die S''-Konzentration und somit nach Gleichung I auch die Konzentration des Komplexes HgS_2'' proportional dem freien H_2S und dem Quadrat der OH'-Konzentration ist, wie das folgende durch Zusammenziehung von I und II erhaltene Gleichung veranschaulicht:

$$[HgS_2''] = k_1 \cdot [OH']^2 \cdot [H_2S]$$

und falls $[H_2S]$ konstant

$$K_1 = \frac{[OH']^2}{[HgS_2'']} \quad \text{IV.}$$

Da die letztere wiederum nahe proportional ist der analytisch festgestellten Schwefelkonzentration — denn nach Beendigung meiner Versuche wurde durch F. W. Küster[1]) mitgeteilt, dass in der That die Hydrolyse des Na_2S zu ca. 90 % erfolgt — so sollte also die Löslichkeit des HgS mit dem Quadrate der Konzentration des Natriumsulfids zunehmen, was in der That mit den gefundenen Zahlen im Einklang steht.

Es ist z. B. die Konzentration

von Na_2S	von HgS	
0,355	0,0702	in Mol pro Liter
0,706	0,272	

Das Verhältnis ist:

1:2 bei Na_2S und etwa 1:4 bei HgS.

Folgende Tabelle enthält in Spalte 1 und 2 die in Gleichung IV einzusetzenden Zahlen für $[OH']$ und $[HgS_2']$ und in Spalte 3 die daraus berechneten Werte für K_1.

$[OH']$	$[HgS_2'']$	$\frac{[OH']^2}{[HgS_2'']} = K_1$
0,126	0,0156	1,02
0,193	0,0441	0,85
0,285	0,0702	1,16
0,434	0,272	0,68

Die Konstanz der Grössenordnung von K_1 ist unzweifelhaft; der Mangel an zahlenmässiger Uebereinstimmung rührt jedenfalls davon her, dass auf die in der Gleichung erforderte Konstanz der H_2S-Konzentration, — die sich durch Einleiten von H_2S leicht hätte erreichen lassen — nicht ge-

[1]) Hamburger Versammlung August 1901.

achtet worden war, da zur Zeit der Versuche nur eine geringe Hydrolyse des Na_2S vermutet wurde.

Die einzelnen Werte zeigen aber keine regelmässige Zunahme oder Abnahme, sondern bewegen sich sprungweise um einen Mittelwert. Man kann daher wohl mit einiger Sicherheit für das in der Lösung gebildete Doppelsalz die Formel:

$$Na_2HgS_2$$

annehmen.

Leider ist die Komplexkonstante: $\frac{HgS_2''}{HgS \cdot S''}$ wegen der Unkenntnis der S-Konzentration wie der Löslichkeit des HgS nicht berechenbar.

Die eben besprochenen Untersuchungen haben gezeigt, dass beim Auflösen von Merkurisalzen in gleichionigen Alkalisalzen Komplexbildung in der Weise stattfindet, dass 1 Molekül des Alkalisalzes sich mit einem oder im Falle der Doppelsalzbildung von Chlorkalium mit Quecksilberchlorid mit mehreren Molekülen des Quecksilbersalzes vereinigt.

Die Löslichkeit der Quecksilbersalze nimmt in verdünnteren Lösungen in demselben Verhältnis zu, wie die Konzentration der gleichionigen Alkalisalze. Das zeigen sehr deutlich die Löslichkeitskurven der einzelnen Salze in der beigehefteten Zeichnung. Es sind dort die Alkalisalzkonzentrationen als Abscissen, die Konzentrationen der Quecksilbersalze als Ordinaten eingetragen. Die Kurven $HgBr_2$ und HgJ verlaufen bis zu dreifachnormal Alkalisalz vollkommen linear. Bei den Rhodansalzlösungen liegen die aus den beiden verdünntesten Lösungen sich ergebenden Kurvenpunkte auch auf einer Geraden, während die höheren Konzentrationen wieder die schon bei der Berechnung der Komplexkonstanten bemerkten Abweichungen zeigen. Die Kurve von Quecksilbersulfid - Kaliumsulfid zeigt ebenfalls

geringe Unregelmässigkeiten, deren Grund ja bei Besprechung der Versuche angedeutet worden ist.

Für höhere Konzentrationen von Bromkalium von 3n ab nimmt die Konzentration des Quecksilberbromids nicht mehr in demselben Verhältnis zu. Die Kurve zeigt an dieser Stelle eine Krümmung.

Die von Hellwig[1]) ausgefürten analogen Versuche mit Silberhalogensalzen zeigen dagegen, dass die Löslichkeit der Silbersalze schneller wächst, als die Konzentration der gleichionigen Alkalisalze, was durch die Löslichkeitkurven[2]) sehr deutlich veranschaulicht wird. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Silberhalogensalze die Tendenz haben Komplexe vom Typus $mX'.nAgX$ zu bilden, wo $m > n$ ist und X ein Halogen darstellt.

Einen Vergleich der Tendenz zur Komplexbildung zwischen den verschiedenen Quecksilbersalzen auszuführen, wird ermöglicht durch die eingangs entwickelte Komplexgleichung, die für Kalium-Quecksilberbromid folgendermassen lautet:

$$K = \frac{[D]}{[HgBr_2] \cdot [Br']}$$

Sie giebt an, wieviel Komplexsalz gebildet wird, wenn $HgBr_2$ und Br' in der Konzentrationseinheit vorhanden sind. Die absolute Grösse von K für die angewendeten Quecksilbersalze lässt sich nicht bestimmen, da diese eine zu geringe Löslichkeit besitzen. Es lässt sich aber das Verhältnis der Grössenordnung der für die verschiedenen Salze sich ergebenden Werte von K angeben, wenn gleiche Bedingungen vorliegen, wie bei den Halogenquecksilbersalzen. Von diesen bilden das Bromid und das Jodid Komplexsalze von demselben Typus, während das Chlorid sich abweichend verhält.

---

[1]) Z. anorg. Chem. XXV.

[2]) ibid., pag. 185.

Es ergiebt sich aus der obigen Gleichung das Verhältnis

$$K_{Br} : K_J = 1{,}2 \cdot 10^2 : 1{,}1 \cdot 10^4$$

Ein analoges Verhältnis ergiebt sich aus den von Hellwig[1]) für die Löslichkeit der Silberhalogensalze in den gleichionigen Alkalihalogensalzen bestimmten Zahlen. Dort ist das Verhältnis, das allerdings nur angenähert berechnet werden konnte, folgendes:

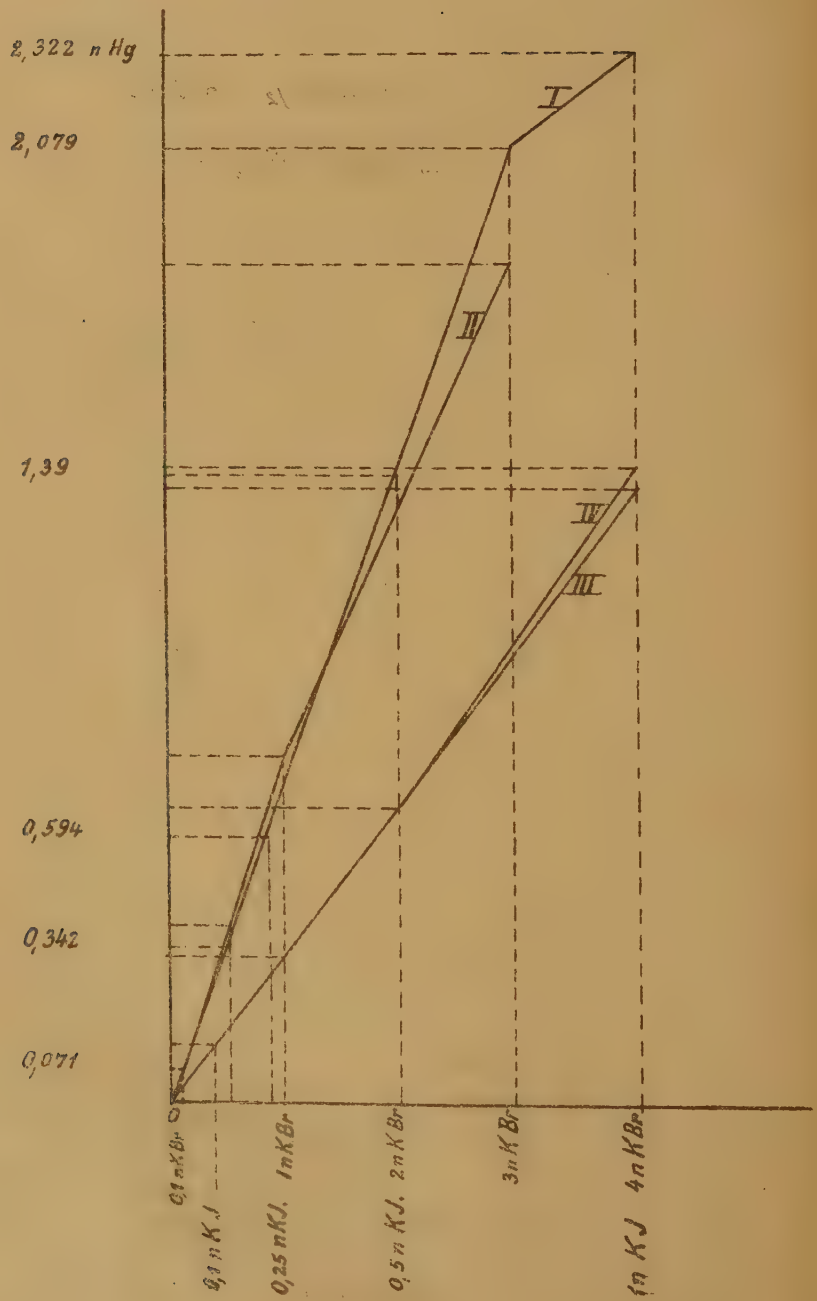
$$K_{Br} : K_J = 0{,}6 \cdot 10^4 : 0{,}5 \cdot 19^6$$

Es nimmt also auch hier die Tendenz zur Komplexbildung vom Bromid zum Jodid um etwa denselben Betrag, zwei Zehnerpotenzen, zu. Diese Zunahme der Neigung zur Komplexbildung vom Bromid zum Jodid steht in vollkommenen Einklange mit der von Abegg und Bodländer aufgestellten Theorie über den Zusammenhang von Elektroaffinität und Komplexbildung.

---

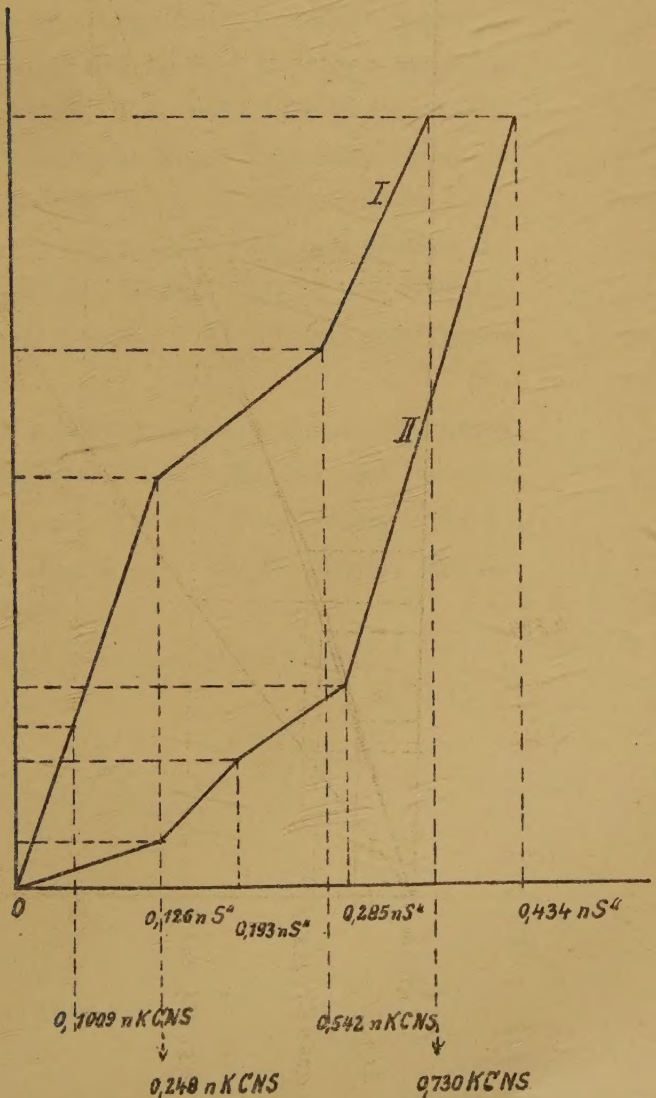
[1]) Z. anorg. Chemie XXV.

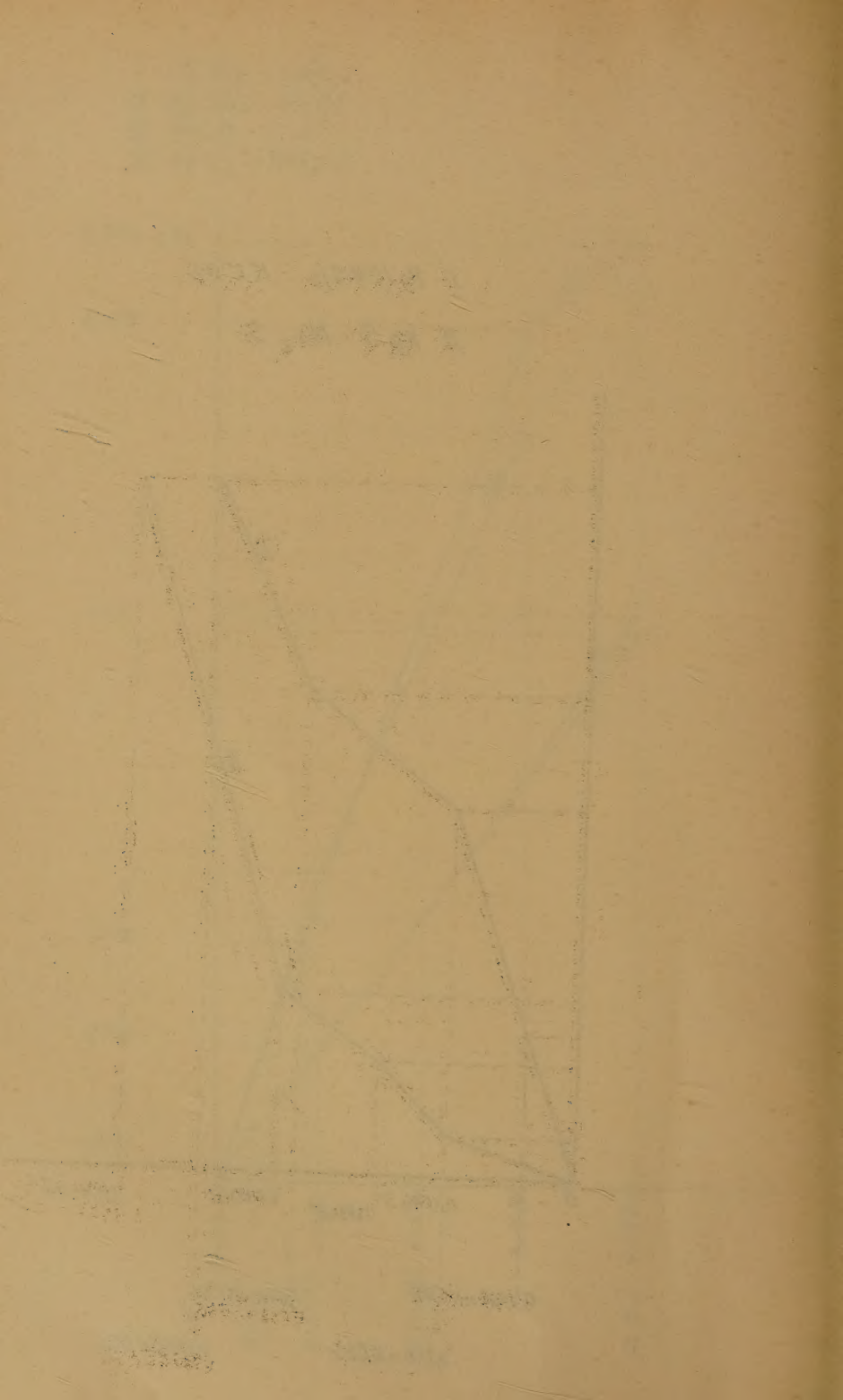
I $HgBr_2 \cdot KBr$.
II $HgBr_2 \cdot NaBr$.
III $HgJ_2 \cdot KJ$.
IV $HgJ_2 \cdot NH_4J$.



I $Hg(CNS)_2 \cdot KCNS$.

II $HgS \cdot Na_2S$.





Lebenslauf.

Ich, Fritz Jander, evangelischer Confession, wurde am 24. Februar 1880 zu Glogau als Sohn des jetzigen Landwirts Friedrich Jander geboren. Von Ostern 1886 bis Ostern 1891 besuchte ich die Mittelschule meiner Vaterstadt, darauf die Oberrealschule in Breslau, an der ich Ostern 1898 das Zeugnis der Reife erhielt. Ich widmete mich dem Studium der Chemie an der Universität Breslau. Am 28. Juli 1900 bestand ich das Verbandsexamen, am 10. Mai das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herrn Professoren und Docenten:

Abegg, Ahrens, Frech, Freudenthal, Herz, Hintze, Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Scholz, Stern, Volz.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Der elektrochemische Charakter eines Elementes steht im Zusammenhang mit der Zahl der durch dasselbe bethätigten Valenzen.
2. Das Auftreten von Vulkanen ist an das Vorhandensein von Brüchen gebunden.
3. Der Edisonit ist keine selbständige Modifikation des Titandioxydes.